

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-176543

(43)Date of publication of application : 08.07.1997

(51)Int.Cl.

C09D 11/02
B41J 2/01

(21)Application number : 08-317462

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 28.11.1996

(72)Inventor : BISHOP JOHN F
CZEKAI DAVID ALAN

(30)Priority

Priority number : 95 565270 Priority date : 30.11.1995 Priority country : US

(54) INK FOR INK JET PRINTING, ITS PRODUCTION AND INK JET PRINTING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing ink for ink jet printing containing organic pigments a large part of which has particle size of <100nm.

SOLUTION: This method for producing ink for ink jet printing comprises preparing an organic pigment dispersion which contains pigments, a pigment carrier and dispersant, mixing the pigment dispersion with a hard pulverizing medium, placing the mixture in a high-speed mill, pulverizing the mixture until such pigment particle size distribution that 90wt.% of the pigment particles has size of <100nm is obtained, separating the pulverized mixture from the hard pulverizing medium, and diluting the resultant mixture with the carrier to obtain the objective ink for ink jet printing that has pigment concentration suitable for ink jet printers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-176543

(43)公開日 平成9年(1997)7月8日

(51)Int.Cl.
C 0 9 D 11/02
B 4 1 J 2/01

識別記号 域内整理番号
P S Z

P I
C 0 9 D 11/02
B 4 1 J 3/04

技術表示箇所
P S Z
1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全8頁)

(21)出願番号 特願平8-317462

(22)出願日 平成8年(1996)11月28日

(31)優先権主張番号 08/565270

(32)優先日 1995年11月30日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー
アメリカ合衆国、ニューヨーク14650、ロ
ヂエスター、ステイト ストリート343

(72)発明者 ジョン エフ. ビショップ

アメリカ合衆国、ニューヨーク 14625,
ロヂエスター、コリングスワース ドライ
ブ 153

(72)発明者 デビット アラン クゼカイ

アメリカ合衆国、ニューヨーク 14472,
オネオーア フォールズ、アマン ロード
133

(74)代理人 弁理士 石田 敏 (外3名)

(54)【発明の名称】 インクジェット用インク、その製造方法およびインクジェット印刷方法

(57)【要約】

【課題】 インクジェット用インクの製造方法を提供す
る。

【解決手段】 前記方法は、以下の工程：(A)顔料、
顔料用キャリアおよび分散剤を含有する有機顔料分散体
を準備する工程、(B)100μm未満の平均粒度を有
する硬質微粉砕媒体で前記顔料分散体を混合する工程、
(C)工程(B)の混合物を高速ミルに入れる工程、
(D)90重量%の顔料粒子が100ナノメートル(n
m)未満のサイズを有するような顔料粒度分布が得られ
るまで、工程(C)由來の混合物を微粉砕する工程、
(E)工程(D)で微粉砕した混合物から微粉砕媒体を
分離する工程、そして(F)工程(E)由來の混合物を
希釈して、インクジェット・プリンターに適する顔料濃
度を有するインクジェット用インクを得る工程、を含
む。

(2)

特開平9-176543

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の工程：

(A) 顔料、顔料用キャリアおよび分散剤を含有する有機顔料分散体を準備する工程、
 (B) $100 \mu\text{m}$ 未満の平均粒度を有する硬質微粉砕媒体で前記顔料分散体を混合する工程、
 (C) 工程(B)の混合物を高速ミルに入れる工程、
 (D) 90重量%の顔料粒子が 10 nm ナノメートル(nm)未満のサイズを有するような顔料粒度分布が得られるまで、工程(C)由来の混合物を微粉砕する工程、
 (E) 工程(D)で微粉砕した混合物から微粉砕媒体を分離する工程、そして
 (F) 工程(E)由来の混合物を希釈して、インクジェット・プリンターに適する顔料濃度を有するインクジェット用インクを得る工程、を含む、インクジェット用インクの製造方法。

【請求項2】 90重量%の顔料粒子が 10 nm ナノメートル(nm)未満のサイズを有するような粒度を有する有機顔料粒子を含むインクジェット用インク。【請求項3】 以下の工程：ディジタル・データ信号に応じるインクジェット・プリンターを準備する工程、前記プリンターにインク受容性基板を装着する工程、前記プリンターに90重量%の顔料粒子が 10 nm ナノメートル(nm)未満のサイズを有する有機顔料粒子を含むインクジェット用インクを装着する工程、そして前記ディジタル・データ信号に応じてインク受容性素子に印刷する工程、を含む、インクジェット印刷方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット印刷の分野に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 インクジェット印刷は、ディジタル信号に応じて基板(紙、透明なフィルム、織物など)にインクの液滴を被覆することにより画像を生成する非衝撃方法である。インクジェット・プリンターは、工業用ラベリングから机上用文書および絵画イメージングの短時間印刷に及ぶ市場の全域で幅広い用途が見いだされてきた。インクジェット・プリンターに使用されるインクは、一般的には色素ベースとしてかまたは顔料ベースとして分類される。色素は、分子的に分散されているかまたはキャリアにより溶解された色料である。キャリアは、室温で液体であっても固体であってもよい。通常使用されるキャリアは、水であるかまたは水と有機溶媒との混合物である。各々個々の色素分子は、キャリアの分子で取り囲まれる。色素ベース・インクでは、頭微鏡の下では全く粒子が観察されない。色素ベース・インクジェット用インクにおいて近年多数の進歩が存在するとはいえ、そのようなインクは、まだなお普通紙上の低い光学密度および耐光性

が乏しいといった欠点を有する。水がキャリアとして使用される場合、そのようなインクは通常水に対する堅牢性が乏しいという欠点を有する。

【0003】 顔料ベース・インクは、これらの制限に取り組む手段として入気を獲得してきた。顔料ベース・インクでは、色料は個別粒子として存在する。これらの顔料粒子は、一般的にはキャリアの凝集および沈降から顔料粒子を維持するために供給される分散剤もしくは安定剤として既知である添加剤で処理される。顔料ベース・インクは、色素ベース・インクとはむしろ異なる一連の欠点を有する。これらの欠点は、従来の顔料ベース・インクが、顔料によって広範に変化する粒度および粒度分布を示す事実による。これは、経費と時間のかかる通過工程を必要とすることが多く、かつインクジェット・プリンターのオリフィスを塞ぐことになることが多い。これは、インクジェット・プリンター処理に使用できる入手可能な顔料の数を劇的に制限する。例えば、多種多様な色彩の顔料が従来技術文献に記載されているとはいえる。商業的に入手可能なインクジェット用インクは、カーボンブラックをベースとするブラック・インクに制限される。

【0004】 米国特許第5,026,427号明細書(MitchellおよびTrout)には、 $600 \sim 1300 \text{ nm}$ の粒度を有する着色されたインクジェット用インクの調製方法が記載されている。米国特許第5,085,698号明細書(Ma, Mastrick, ShorおよびSpinelli)には、 $107 \sim 205 \text{ nm}$ の範囲の平均粒度からなる着色されたインクジェット用インクが記載されている。米国特許第5,310,778号明細書(A, ShorおよびH. Spinelli)には、 100 および 157 nm の平均粒度を有する着色されたインクジェット用インクを調製するための分散処理方法が記載されている。米国特許第4,597,794号明細書(Chita他)には、着色されたインクジェット用インクを調製し、次いで遠心分離して 1 nm よりも大きい粒子を取り除く方法が記載されている。【0005】 大部分の従来の微粉砕方法の共通の欠点は、それらが、製造業者から供給される顔料の一次粒度より顔料粒度を小さくできないことである。顔料粒子は、凝集粉末または湿ったフィルターケークとして供給される。顔料からインクを調製する方法には、共通して以下の2つの工程が含まれる。(a) 顔料を一次粒子に分解する分散工程もしくは微粉砕工程、および(b) 分散された顔料微粉砕物をキャリアおよび別の添加剤で希釈して、使用強度のインクにする希釈工程。微粉砕工程では、一般的には顔料を、硬質不活性微粉砕媒体と共にキャリア(典型的には完成したインクに用いられるものと同じキャリア)中で懸濁する。伝統的な従来の処理では、微粉砕媒体は、通常約 $300 \mu\text{m}$ より大きい直徑に制限される。機械的エネルギーをこの顔料分散体に供給すると、微粉砕媒体と顔料との間で衝突が起こり、顔料

(3)

3

はその一次粒子に解離集する。原料顔料の解離集を促進するために、コロイド粒子安定性を維持するために、そして粒子再凝聚および沈澱を遅らせるために、通常分散剤もしくは安定剤、または二者を顔料分散体に添加する。

【0006】前記のような微粉砕後の顔料の平均粒度は、一般的には、約100nm(0.1μm)よりも大きい。さらに、粒度分布は比較的広く、粒子の形は粗い球状から極めて非球面状の針状の粒子までの範囲であります。比較的大きな平均粒度、広い分布および不規則な形状の組合せは、幾つかのより大きくて不規則な形の粒子により、インクジェット・オリフィスが部分的にまたは完全に塞がれるといった問題をもたらす。この欠点が発生、途心分解、もしくは別の手段により解決されるかもしれないとはいえ、これは、複雑さ、経費、およびインクの製造に要する時間の量を追加することになる。より大きくて非球面状の粒子が除去または排除されるような場合でさえ、これらのインクは、約100nmを越える粒子による光の散乱により透明度が減少する。これにより、投影されたカラー画像の品質が悪くなり、シャン、マゼンタおよびイエローの一次カラーを混合して二次カラーを生成する場合、発生する相互影響により色域を低減する。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の工程：(A)顔料、顔料用キャリアおよび分散剤を含有する有機顔料分散体を準備する工程、(B)100μm未満の平均粒度を有する硬質微粉砕媒体で前記顔料分散体を混合する工程、(C)工程(B)の混合物を高速ミルに入れる工程、(D)90重量%の顔料粒子が100ナノメートル(nm)未満のサイズを有するような顔料粒度分布が得られるまで、工程(C)由来の混合物を微粉砕する工程、(E)工程(D)で微粉砕した混合物から微粉砕媒体を分離する工程、そして(F)工程(E)由来の混合物を希釈して、インクジェット・プリンターに適する顔料濃度を有するインクジェット用インクを得る工程、を含む、インクジェット用インクの製造方法を提供する。

【0008】本発明は、前記従来技術の課題を解決または著しく低減する。より簡単であり時間がかからず、そしてあまり高価ではない、従来のインクジェット用インクに与えられるものよりも小さな顔料粒子および狭い粒度分布を有するインクジェット用インクを生成する方法を提供する。該インクは、従来の方法で調製された顔料ベース・インクと比較した場合、運動が著しく改良されたこと、および本質的な汚染が著しく低減されたことを示した。そのような微粒子が、従来のインクジェット用インクと比較して十分汚染を免れて調製できることは、特に驚くべきことであった。これらのインクから形成された画像は、色域が拡大すること、高度の画像透

特開平9-176543

4

明度、および高インク被覆量の領域における画像クラッキングを低減することを示した。該インクは、通過が容易であり、優れた貯蔵寿命を示し、そしてプリントヘッドを塞ぎにくい。これらのインクは、別の必要なインク成分とうまく混合し、そしてサーマル・ドロップオン・デマンド(thermal drop-on-demand)インクジェット・プリンターを用いてうまく印刷される。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明では、100nm未満の平均粒度のインクジェット用インク顔料分散体が調製される。100μm、好ましくは50μm未満の平均粒度を有するポリマー微粉砕媒体を用いて、90重量%の顔料を100nm未満の粒度に微粉砕する。実際に優れた粒度低減が、約5μmの粒度を有する媒体で達成された。微粉砕媒体として使用してもよい多数の異なる型の材料、例えば、ガラス、セラミック、金属およびプラスチックが存在する。好ましい態様では、粉碎媒体は、好ましくは実質的に球形の形の粒子、例えば、本質的にポリマー樹脂からなるビーズであってもよい。

【0010】一般的には、本明細書で使用に適するポリマー樹脂は、化学的かつ物理的に不活性であり、金属、塗膜およびモノマーを実質的に含まず、そしてそれらが微粉砕中に削られるかまたは破碎されるのを避けることができるのに十分な硬度および破碎性を有する。適するポリマー樹脂には、架橋ポリスチレン、例えば、ジビニルベンゼンで架橋されたポリスチレン、スチレン・コポリマー、ポリアクリレート、例えば、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリカーボネート、ポリアセタール、例えば、Darlin(商標)、塩化ビニル・ポリマーおよびコポリマー、ポリウレタン、ポリアミド、ポリ(テトラフルオロエチレン)、例えば、Teflon(商標)、および別のフルオロポリマー、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロースエーテルおよびエステル、例えば、酢酸セルロース、ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリ(ヒドロキシエチルアクリレート)、シリコーン含有ポリマー、例えば、ポリシロキサンなどが含まれる。ポリマーは、生物分解性であってもよい。具体的な生物分解性ポリマーには、ポリ(ラクチド)、ポリ(グリコリド)、ラクチドおよびグリコリドのコポリマー、ポリアンヒドリド、ポリ(イミノカーボネート)、ポリ(N-アシルヒドロキシプロリン)エステル、ポリ(N-パルミトイリヒドロキシプロリノ)エステル、エチレン-酢酸ビニル・コポリマー、ポリ(オルトエステル)、ポリ(カブロラクトン)、ならびにポリ(ホスファゼン)が含まれる。ポリマー樹脂は、0.9~3.0g/cm³の密度を有することができる。高密度樹脂は、これらがより効率よく粒度を低減すると信じられているので、好ましい。最も好ましいものは、スチレンをベースとする架橋されたまたは架橋されていないポリマー媒体である。

(4)

特開平9-176543

5

【0011】微粉碎は、高速ミルで行われる。高速ミルとは、本発明者は毎秒約1メートル以上の速さに微粉碎媒体を加速できる微粉碎装置を意味する。ミルは、1つ以上の羽根車を備えた回転盤を含む。そのようなミルでは、媒体に与える速度は、羽根車の周囲速度にはほぼ等しく、それは、1分間あたりの羽根車の回転数、および羽根車の直径による。十分な微粉碎媒体速度は、例えば、9000 mmで操作した場合、直徑40 mmを有するカウルス型(Cowles-type)の歯羽根車で達成される。微粉碎媒体、顔料、液状分散剤および分散剤の好ましい割合は、広い制限範囲内で変化することができ、かつ例えば、選択された特定の材料、ならびに微粉碎媒体の大きさおよび密度などに依存する。方法を、連続、バッチまたは半バッチ・モードで実施してもよい。

【0012】バッチ式微粉碎

単純混合を用いて、<100 μmの微粉碎媒体、液体、顔料および分散剤のスラリーを調製する。このスラリーを従来の高エネルギー・バッチ式微粉碎方法、例えば、高速アトリッター・ミル、振動ミル、ボール・ミルなどで微粉碎してもよい。このスラリーを、活性材料が粉碎する予め決められた時間微粉碎して、粒度を最低限にする。微粉碎が完了した後、単純な篩分けまたは通過により、活性材料の分散体は粉碎媒から分離される。

【0013】連続媒体再循環微粉碎

<100 μmの微粉碎媒体、液体、顔料および分散剤のスラリーを、回路の隅から隅まで媒体の自由な通過を許すように>100 μmに調節された媒体分離スクリーンを有する従来の媒体ミルを通して保持容器から連続的に再循環させてもよい。微粉碎が完了した後、単純な篩分けまたは通過により、活性材料の分散体は粉碎媒から分離される。

【0014】混合媒体微粉碎

前記<100 μmの微粉碎媒体、液体、顔料および分散剤のスラリーを、>250 μmの分散媒体を含有する従来の媒体ミルを通して保持容器から連続的に再循環させてもよい。このミルは、大きな媒体を微粉碎室中に保留し、一方小さな媒体が微粉碎室を通過するのを許すスクリーン分離器を有するべきである。微粉碎が完了した後、単純な篩分けまたは通過により、活性材料の分散体は粉碎媒から分離される。微粉碎が完了した後、従来の分離技法、例えば、通過、メッシュ・スクリーンを介する篩分けなどを用いて、微粉碎媒体は微粉碎された粒状生成物(乾燥もしくは液状分散体型のいずれか)から分離される。

【0015】ミル粉碎物の成分の好ましい量および比は、特別な材料および目的の用途により幅広く変化するだろう。微粉碎混合物の内容物には、ミル粉碎物および微粉碎媒体が含まれる。ミル粉碎物には、顔料、分散剤および液状キャリア、例えば、水が含まれる。水性インクジェット用インクについては、通常、顔料がミル粉碎

物に微粉碎媒体を除いて1～50重量%で存在する。顔料対分散剤の重量比は、20:1～1:2である。高速ミルは、高級絞糸器、例えば、Morehouse-Cowles、Hock never他により製造されたものである。微粉碎時間は、幅広く変化できるが、顔料、機械的手段および選択される滞留時間、初期および所望の最終粒度などに依存する。好ましい顔料、分散剤および前記微粉碎媒体を用いる水性ミル粉碎物について、典型的には微粉碎時間が1～100時間の範囲であるだろう。好ましくは、微粉碎された顔料濃縮物が通過により微粉碎媒体から分離される。

【0016】本発明では、既知有機顔料のいずれかを使用できる。顔料は、例えば、米国特許第5,026,427号、同第5,085,698号、同第5,141,556号、同第5,160,370号および同第5,169,436号明細書に開示されるものから選択できる。顔料の嵌合性選択は、プリンターおよび用途の特定の色再現および画像安定性の要件に依存するだろう。4色プリンターには、シアン、マゼンタ、イエローおよびブラック(CMYK)顔料の組合せを使用するといい。具体的な一組の色は、フタロシアニン銅(顔料青色15)、キナクリドンマゼンタ(顔料赤色22)、バリオトールイエローD0960HD(顔料黄色138)およびカーボンブラック(顔料黒色7)である。

【0017】水性キャリア媒体は、水もしくは水と少なくとも1つの水溶性綿助溶媒との混合物である。適する混合物の選択は、特定の用途の要件、例えば、所望の表面張力および粘度、選択される顔料、着色されたインクジェット用インクの乾燥時間およびインクが印刷される紙の型に依存する。選択してもよい水溶性綿助溶媒の代表的な具体例には、(1)アルコール、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、フルブリルアルコールおよびテトラヒドロフルリルアルコール；(2)ケトンもしくはケタルアルコール、例えば、アセトン、メチルエチルケトンおよびシアセトンアルコール；(3)エーテル、例えば、テトラヒドロフランおよびジオキサン；(4)エステル、例えば、酢酸エチル、乳酸エチル、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレン；(5)多価アルコール、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、2-メチル-2,4-ベンタンジオール-1,2,6-ヘキサントリオールおよびチオグリコール；(6)アルキレングリコールから誘導される低級アルキルモノもしくはジーエーテル、例えば、エチレングリコールモノーメチル(もしくは-エチル)エーテル、ジエチレングリコールモノーメチル(もしくは-エチル)

5G

(5)

特開平9-176543

7

エーテル、プロピレングリコールモノーメチル（もしくは-エチル）エーテル、トリエチレングリコールモノーメチル（もしくは-エチル）エーテルおよびジエチレングリコールジーメチル（もしくは-エチル）エーテル；（7）窒素含有環状化合物、例えば、ビロリドン、N-メチル-2-ビロリドンおよび1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン；ならびに（8）硫黄含有化合物、例えば、ジメチルスルホキシドおよびテトラメチレンスルホンが含まれる。

【0018】分散剤は、ミル粉碎物中の別の重要な成分である。水性インクジェット用インクに好ましい分散剤には、デシル硫酸ナトリウム、アクリルおよびスチレン-アクリル・コポリマー、例えば、米国特許第5,085,698号および同第5,172,133号に開示されるもの、ならびにスルホン化ポリエステルおよびスチレン、例えば、米国特許第4,597,794号明細書に開示されたものが含まれる。顔料の有効性に関して先に言及した別の特許にも、選択される多種多様な分散剤が開示されている。実施例で使用される分散剤は、N-メチル-N-オレオイルタウレート（OMT、sodium N-methyl-N-oleyl taurate）である。

【0019】インク調製

一般的には、機械されたミル粉碎物の状態の着色されたインクジェット用インクを作ることが望ましい。それは、次いでインクジェット・プリンティング・システムに使用するのに適度な濃度に希釈される。この技法により、装置から大量の着色されたインクを調製できる。ミル粉碎物を溶媒中で作った場合、それを水および任意に別の溶媒で適当な濃度に希釈する。それを水中で作った場合、追加の水または水混和性溶媒で希釈して所望の濃度のミル粉碎物を調製する。希釈により、インクは所望の粘度、色、色相、彩度、および特定の用途についての印刷面積板覆層に調整される。

【0020】有機顔料の場合、インクは、大方のサーマル・インクジェット・プリンティング用の給インク組成物の重畳を基準として、約30重畳%までの顔料を含有してもよいが、一般的には、約0.1～10重畳%、好ましくは約0.1～5重畳%の範囲内であるだろう。水性キャリア媒体の量は、インクの給重量を基準として約7.0～9.9.8重畳%、好ましくは約9.0～9.9.8重畳%の範囲内である。水と多価アルコール、例えば、ジエチレングリコールとの混合物が、水性キャリア媒体として好ましい。水とジエチレングリコールとの混合物の場合には、一般的には水性キャリア媒体が、約30%水/70%ジエチレングリコールから約95%水/5%ジエチレングリコールを含む。好ましい比は、約60%水/40%ジエチレングリコールから約95%水/5%ジエチレングリコールである。バーセンテージは、水性キャリア媒体の総重畳を基準としている。

【0021】噴射速度、液体粒子の分離長さ、一滴の大

8

きさ、および流れ安定性は、インクの表面張力および粘度により著しく影響を受ける。インクジェット・プリンティング・システムに使用するのに適する着色されたインクジェット用インクは、約20ダイン/cm～約70ダイン/cmの範囲内、そしてより好ましくは30ダイン/cm～約50ダイン/cmの範囲内の表面張力を有するべきである。水性インク中の表面張力の調節は、少量の界面活性剤の添加により達成される。使用しようとする界面活性剤のレベルは、簡単な試験および誤差実験を通して決定できる。アニオンおよびカチオン界面活性剤は、米国特許第5,324,349号、同第4,156,616号および同第5,279,654号明細書に開示されるものならびにインクジェット用インクの分野で既知の別の界面活性剤から選択してもよい。市販の界面活性剤には、Surfynols（商標）、Air Products市販；Zonyls（商標），DuPont市販；Fluorads（商標），3M市販が含まれる。

【0022】許容される粘度は、室温で20センチポアズ以下であり、好ましくは約1.0～約10.0、好ましくは1.0～5.0センチポアズの範囲内である。本発明に従うインクは、2.5重畳%の顔料を含有するインクの100 ppm未満の総微疎金属汚染濃度を有する。インクは、広い範囲の突出条件、すなわち、サーマル・インクジェット・プリンティング装置用の駆動電圧およびバルス幅、ドロップオンデマンド装置もしくは連續装置のいずれかについてのピエゾ素子の駆動周波数、ならびにノズルの形状および大きさを両立できる物理的性質を有する。

【0023】別の成分も一般にインクジェット用インクに添加される。湿润剤もしくは締結溶媒は、プリント・ヘッドのオリフィスのインクが乾燥するかまたは固まり付くのを防ぐことを助けるために一般に添加される。また、インクが受容基板を浸透するのを助けるために、特に基板が大きいサイズの紙である場合、浸透剤を任意に添加してもよい。期間外にインクで生じるかもしれない孳生しない微生物の成長を防ぐために、生命破壊剤、例えば、Zeneca Colours市販のProxel（商標）GXLを、0.05～0.5重畳%の濃度で添加してもよい。任意にインクジェット用インクに存在してもよいさらなる添加剤には、増粘剤、導電率増強剤、アンチコゲーション剤（anti-koggation agents）、乾燥剤、および脱泡剤が含まれる。

【0024】本発明により提供されるインクジェット用インクは、インクジェット・プリンターのプリント・ヘッド中の多数のノズル、またはオリフィスからインクの液滴を突出させることにより、液状インクの液滴を調節された様式でインク受容基板に適用する、インクジェット・プリンティングに使用される。商業的に入手可能なインクジェット・プリンターは、インクの液体粒子の付着を調節するために、幾つかの異なるスキームを用いる。そのようなスキームは、一般的には2つのタイプ：

(6)

特開平9-176543

9

連続的な流れおよびドロップーオンーデマンドがある。
【0025】ドロップーオンーデマンド・システムでは、例えば、圧電装置、音響装置、またはディジタル・データ信号に従って調節された熱処理により発生する圧力により、インクの液体粒子をオリフィスから直接インク受容層のある位置に突出する。インクの液体粒子は、必要とされなければ発生しないしプリント・ヘッドのオリフィスを通過して突出することもない。インクジェット・プリントィング方法および関連プリンターは商業的に入手可能であり、詳細に記載する必要はない。以下の実施例は、本発明の有用性を具体的に示すものである。

【0026】

【実施例】

実施例1

本発明に従うインクジェット用インク濃縮物を以下のように調製した。以下の成分を1リットルの容器で24時間混合し、そして60 rpm未満で24時間圧延した：30.0 gのポリ(スチレン-コージビニルベンゼン)-20/80ビーズ(微粉碎媒体)、平均直径5.0 μm；20.4 gの脱イオン水(液状キャリア媒体)；12.8 gのナトリウムN-メチル-N-オレイルタウレート(OMT)；38.4 gのサンファスト・キナクリドン・顔料(Sunfast Quinacridone Pigment)(Sun Chemical Corporationより市販されている顔料赤色122)。得られた混合物を円筒形1リットル水冷式容器に移し、カウルス型のこく羽根車(直径4.0 mm)を用いて5時間高速(9000 rpm)で攪拌した。5時間の微粉碎の終わりに、追加の脱イオン水(4.2 g)およびOMT(6.4 g)を添加し、そして14時間高速混合を再開*30。

*した。さらに3.4 gのOMTを添加し、そして微粉碎を9時間再開した。その時点で、脱イオン水を添加して混合物を10重量%顔料に調整し、そして12時間、微粉碎速度を100 rpmに下げた。15 μmフィルターを用いて微粉碎媒体をこの混合物から分離した。

【0027】比較例1

50.0 μmセラミック微粉碎媒体を詰め込んだ従来の粉碎ミルを用いて比較インジェット用インク濃縮物を調製した。Dyno Mill (Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik Basel Switzerland) の570 mLの微粉碎室に、有効な容積充填量が可能な室容積の85%であったので、114.8 g(4.85 mL)の珪酸シルコニアム微粉碎ビーズ(Quartz Products Corporation of Plainfield, NJ. 市販のS E P R媒体)を充填した。以下の成分(92.0 g)を60 rpmで2日間圧延した：13.5重量%のサンファスト・キナクリドン；4.5重量%のOMT；8.2.0重量%の脱イオン水；20 ppmのプロキセル(Proxel)(商標)GXL(生命破壊剤)。次いで微粉碎区画における混合物の平均滞留時間は120分間であるように、この得られた混合物をポンプで微粉碎室を通過させた(7.5 mL/分)。微粉碎サイクル中のミルの軸速度を3200 rpmに維持した。

【0028】粒度

実施例1および比較例1のインク濃縮物の粒度分布を、ミクロトラック超微粒子分析器(Microtrac Ultra Fine Particle Analyzer, Horsham, PA のLeeds およびNort hoursup 製)を用いて測定した。希釈インク濃縮物を分析器の測定室に入れ、以下の粒度データを収集した。

【0029】【表1】

粒度(μm)

| 実施例No. | 10%未満 | 50%未満 | 90%未満 |
|-----------|-------|-------|-------|
| 比較例1 | 45 | 94 | 200 |
| 実施例1(本発明) | 9 | 12 | 26 |

これらの結果は、本発明の超微粉碎方法により、比較例1に示した従来の微粉碎方法よりもかなり小さな粒度および狭い粒度分布が得られることを示している。

【0030】インク濃度

誘導結合プラズマ原子発光分光光学を用いて2つのインク濃縮物の総微量元素含有量を測定した。硫酸および硝酸の混合物にインク濃縮物を蒸発し、そしてマッフル炉で蒸解物を乾燥灰化することにより、試料を調製した。乾燥残渣物を塗酸および硝酸に溶解し、マトリックス適合

標準に対する微量金属についてその溶液を測定した。この方法は、微量金属含有物を測定する際に常用されている。以下のデータは、10.0重量%顔料の水性スラリーについて測定された微量金属汚染のレベルを示している。微量金属汚染物とは、本発明者らは、原料成分中に存在しないが微粉碎処理により混入した微量金属を意味する。

【0031】【表2】

(7)

特開平9-176543

11

12

微量金属汚染(ppm)

| | 比較例1 | 実施例1(本発明) |
|--------|------|-----------|
| アルミニウム | 22 | 0.5 |
| カルシウム | 32 | 31.7 |
| コバルト | 0.7 | 0.5 |
| クロム | 24 | 19.8 |
| 銅 | 1.3 | 0.7 |
| 鉄 | 98 | 109 |
| カリウム | 14 | 19.8 |
| マンガン | 2.5 | 2.4 |
| マグネシウム | 6.1 | 4.9 |
| ニッケル | 17.5 | 12.9 |
| 硅素 | 1120 | 53.5 |
| 亜鉛 | 0.8 | 1.1 |
| ジルコニウム | 3570 | 0.7 |
| | | |
| 總量 | 4908 | 262 |

【0032】従来の比較例1の微量金属汚染は、本発明の実施例1の色素濃縮物のものよりも約19倍大きい。確かな保存性およびインクジェット画像形成技術を用いて少なくとも2年間までインクジェット印刷可能な性質を有する、コロイド安定インクを生成するためには、高レベルのインク純度が必要とされる。着色されたインクジェット用インク中のイオン含有量が過剰であると、懸濁した色料粒子を不安定にし、かつインクを確実におよび／または均一に印刷するのを妨害しうる。また、若干のイオン不純物は、プリントヘッドの腐食を引き起こし、印刷装置が破壊されうる。

【0033】インク夢動

実施例1および比較例1由来のインク濃縮物を、西方とも以下の最終組成物を有する使用強度のインクジェット用インクに希釈した：2.5重量%顔料；5重量%ジエチレングリコール；5重量%グリセロール；0.6重量%ボリ【オキシジエチレン-1,4-シクロヘキシルジメチレン（54/46）イソフタレート-ゴー-5-ソディオスルホイソフタレート（80/20）；およびバランス-脱イオン水を100重量%まで。

【0034】これらのインクを空のHewlett-Packard 51626Aインク・カートリッジに充填し、そしてHewlett-Packard Desk Writer（商標）モデル550Cインクジェット・プリンターを用いてプリントを作成した。試験標

的を、中間重量コダック写真高級インクジェット用紙（medium weight Kodak Photographic Quality InkJet paper, Cat. #885-9480）、エプソンA4光沢白色フィルム（Epson A4 Glossy White Film, Cat. # S041050）およびエプソン透明フィルム（Epson transparent film, Cat. # S041030）に印刷した。マクベス色分析器EYE 2145（Macbeth Color Analyzer EYE 2145）を用いて、光沢紙および白色フィルム上に印刷された試験標的のD_{max}領域の反射スペクトルを測定した。パーキン・エルマーUV/VIS分光光度計（Perkin Elmer UV/VIS spectrophotometer）、モデル・ラムダ6を用いて、透明なフィルム上に印刷された試験標的のD_{max}領域の透過スペクトルを測定した。

【0035】インクを顔料2.5 ppm水溶液に希釈することにより、使用強度のインクの透過スペクトルを測定した。この希釈されたインクを1センチメートルの道路の1.0 mLのキュベットに入れた。分光光度計で希釈されたインクの各々の可視スペクトル（350～750 nm）を測定した。液相の吸収を計算に入れないとために、希釈された水の試料を参照ビームに置いた。以下の観察および測定値は、実施例1と比較例1とを比較するものである。

【0036】

【表3】

(8)

特開平9-176543

13

14

インク挙動データ

| <u>特徴</u> | <u>比較例1</u> | <u>実施例1</u> |
|---|---------------|-----------------------|
| インク沈降 | 1週間後に目視可能な沈降物 | 少なくとも3ヶ月後にも目視可能な沈降物なし |
| プリント品質 (コダック受容体) | 亀裂、縮 | 亀裂、もしくは縮は認められなかった |
| 光学濃度@λ _{max} -反射 (エプソン白色フィルム) | 1.692 | 2.098 |
| 光学濃度@λ _{max} -透過 (エプソン透明フィルム) | 0.919 | 1.383 |
| 光学濃度@λ _{max} - (希釈したインク) | 0.654 | 0.711 |

【0037】これらの結果は、本発明方法により調製された着色されたインクジェット用インク（実施例1）が、従来の顔料微粉砕方法で調製された同一組成のインク（比較例1）と比べて驚くべき程優れた挙動特性を示すことを示している。本発明のインクのインク沈降性は、従来技術で調製されたインクよりも遙に優れている。大部分の市販の受容体を用いて、比較例1のインクで作成された画像のプリント品質は、特に高濃度画像面積に著しい亀裂を示す。これらの不連続性は、深刻な画像品質低下をもたらす。この画像品質低下は、実施例1のインクでは目視的には観察されなかった。

【0038】分散顔料の分光吸収バンドは、光を散乱する原因になる。顔料の巨大分散粒子の存在により不都合に広くなる。実施例1に従って調製された着色されたイ

ンクにより、光散乱は最低限になる。これはより鋭い分光吸収バンドを生成するので、一連の色料で生成される色域を拡張することができる。つまり、本発明方法に従って調製されたインクは、比較例1に従って調製されたインクと比較して優れた色域を提供する。インクおよびインク濃縮物を実施例1に先に記載されたように調製し試験した。試験した顔料には、フタロシアニン銅（顔料青色15）、ノババーム・イエローP-HG（Novape m Yellow、顔料 黄色180）およびカーボン・ブラック（顔料 黒色7）が含まれる。これらの試験の結果は、実質的に実施例1と同じであった。本発明をその好ましい態様を参照して詳細に記載してきたが、本発明の精神および範囲内で変更および修正が可能であることは理解されるだろう。

JP 1997-176543 A5 2004.7.22

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成16年7月22日(2004.7.22)

【公開番号】特開平9-176543

【公開日】平成9年7月8日(1997.7.8)

【出願番号】特願平8-317462

【国際特許分類第7版】

C 09 D 11/02

B 41 J 2/01

【F I】

C 09 D 11/02 P S Z

B 41 J 3/04 I 01 Y

【手続補正書】

【提出日】平成15年7月2日(2003.7.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の工程：

(A) 顔料、顔料用キャリアおよび分散剤を含有する有機顔料分散体を準備する工程、

(B) 100 μm未満の平均粒度を有する硬質微粉碎媒体で前記顔料分散体を混合する工程、

(C) 工程 (B) の混合物を高速ミルに入れる工程、

(D) 90重量%の顔料粒子が100ナノメートル(nm)未満のサイズを有するような顔料粒度分布が得られるまで、工程 (C) 由来の混合物を微粉碎する工程、そして

(E) 工程 (D) で微粉碎した混合物から微粉碎媒体を分離する工程、そして

(F) 工程 (E) 由来の混合物を希釈して、インクジェット・プリンターに適する顔料濃度を有するインクジェット用インクを得る工程、

を含む、インクジェット用インクの製造方法。

【請求項2】

90重量%の顔料粒子が100ナノメートル(nm)未満のサイズを有するような粒度を有する有機顔料粒子を含むインクジェット用インク。

【請求項3】

前記インク中の90重量%の顔料が50ナノメートル未満の粒子サイズを有する請求項2記載のインクジェット用インク。

【請求項4】

以下の工程：

デジタル・データ信号に応じるインクジェット・プリンターを準備する工程、

前記プリンターにインク受容性基板を装填する工程、

前記プリンターに90重量%の顔料粒子が100ナノメートル(nm)未満のサイズを有する有機顔料粒子を含むインクジェット用インクを装填する工程、そして

前記デジタル・データ信号に応じてインク受容性素子に印刷する工程、
を含む、インクジェット印刷方法。